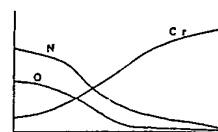
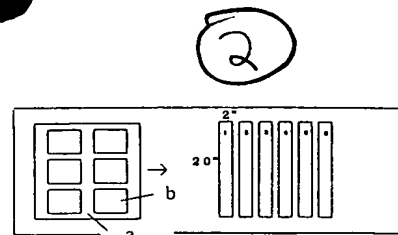


- (54) **PHOTOMASK BLANK AND PHOTOMASK**
 (11) 2-242252 (A) (43) 26.9.1990 (19) JP
 (21) Appl. No. 64-62789 (22) 15.3.1989
 (71) TOPPAN PRINTING CO LTD (72) AKIRA MURAKI(1)
 (51) Int. Cl⁵. G03F1/14, H01L21/027

PURPOSE: To reduce the surface reflectance of a photomask over a wide wavelength range and to form a perpendicular cross section by etching by continuously reducing the concn. of a specified additive element in a film from the surface of the film toward the substrate.

CONSTITUTION: When a light shielding film and an antireflection film are successively formed on each transparent substrate to obtain a photomask blank, one or more kinds of elements selected among C, O, F and N are incorporated into the light shielding film of Cr so that the concn. of the elements is continuously reduced from the surface of the Cr film toward the substrate. Electric current is supplied to divided Cr targets 1-6 while reducing the value and electric discharge is caused in Ar contg. N and O. A Cr film contg. N and O in the desired distribution is formed by DC magnetron sputtering.



c
d —————> e
f —————> g
g —————> h

a: substrate tray, b: substrate, c: refractive index, d: about 1.0, e: value close to refractive index of Cr, f: electrochemical potential, g: high, h: low

1,3-4
doesn't teach

(54) **PRODUCTION OF NEGATIVE TYPE PHOTSENSITIVE COATING SOLUTION AND NEGATIVE TYPE PHOTSENSITIVE PRINTING PLATE**

- (11) 2-242253 (A) (43) 26.9.1990 (19) JP
 (21) Appl. No. 64-63356 (22) 15.3.1989
 (71) KONICA CORP (72) YUTAKA ADACHI(1)
 (51) Int. Cl⁵. G03F7/00, G03F7/16

PURPOSE: To reduce the toxicity and foul odor of a coating soln. and to improve the shelf stability by using diethylene glycol ether and/or diethylene glycol ester as a solvent.

CONSTITUTION: The coating soln. is obtd. by dissolving diazo resin, a high molecular compd. having prescribed photosensitive groups and an addition-polymerizable compd. or a photosensitive compsn. contg. azido groups in one or more kinds of solvents selected among diethylene glycol ethers such as diethylene glycol monomethyl ether and diethylene glycol esters. The solvents may be used in combination with other solvent such as methyl ethyl ketone. A negative type photosensitive printing plate is preferably produced by coating a support with the coating soln. and drying this soln.

(54) **PRODUCTION OF PHOTSENSITIVE COATING SOLUTION AND PHOTSENSITIVE PRINTING PLATE**

- (11) 2-242254 (A) (43) 26.9.1990 (19) JP
 (21) Appl. No. 64-63358 (22) 15.3.1989
 (71) KONICA CORP (72) YUTAKA ADACHI(1)
 (51) Int. Cl⁵. G03F7/00, G03F7/16

PURPOSE: To reduce the toxicity and foul odor of a coating soln. and to improve the coating performance by using a mixture of dialkylene glycol dialkyl ether with alcohols as a solvent.

CONSTITUTION: The coating soln. is obtd. by dissolving a positive type photosensitive compsn. such as a compsn. based on a high molecular compd. contg. o-quinonediazido groups or a negative type photosensitive compsn. such as a compsn. contg. diazo resin in a mixture of dialkylene glycol dialkyl ether such as diethylene glycol dimethyl ether with alcohols as a solvent. This solvent may be used in combination with other solvent such as ethyl acetate. A photosensitive printing plate is preferably produced by coating a support with the coating soln. and drying this soln.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-242252

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)9月26日

G 03 F 1/14
H 01 L 21/027

B

7428-2H

7376-5F H 01 L 21/30 3 0 1 P

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

⑮ 発明の名称 フォトマスクブランクおよびフォトマスク

⑯ 特 願 平1-62789

⑰ 出 願 平1(1989)3月15日

⑱ 発 明 者 村 木 明 良 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
⑲ 発 明 者 樋 口 庄 一 東京都台東区台東1-5-1 凸版印刷株式会社内
⑳ 出 願 人 凸版印刷株式会社 東京都台東区台東1丁目5番1号
㉑ 代 理 人 弁理士 秋元 輝雄

明 細 書

1. 発明の名称

フォトマスクブランクおよびフォトマスク

2. 特許請求の範囲

(1) クロム金属自体、または炭素、酸素、フッ素および窒素から成る群から選択された少なくとも一つの元素を含むクロム金属から成るしや光膜と反射防止膜とが順次透明基板上に形成されて成るフォトマスクブランクにおいて、炭素、酸素、フッ素および窒素のうち少なくとも一つの元素の濃度を膜表面から下地に向けて連続的に低下させて成るフォトマスクブランク。

(2) クロム金属自体、または炭素、酸素、フッ素および窒素から成る群から選択された少なくとも一つの元素を含むクロム金属から成るしや光膜と反射防止膜とが順次透明基板上にパターン形成されて成るフォトマスクにおいて、炭素、酸素、フッ素および窒素のうち少なくとも一つの元素の濃度を膜表面から下地

に向けて連続的に低下させて成るフォトマスク。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は半導体製造用のフォトマスクブランクおよびこれから製したフォトマスクに関する。

〔従来の技術とその課題〕

本発明の目的は、従来よりも広い波長範囲に亘って低い反射率を有するフォトマスクブランクであって、かつエッチングに際してサイドエッチングが抑制されてパターン断面の垂直化が達成されうるような、改良されたフォトマスクブランク（以下単にブランクと呼称）およびフォトマスクの提供にある。

〔課題を解決するための手段〕

上記の目的は本発明のブランクおよびフォトマスク、すなわち

クロム金属自体、または炭素、酸素、フッ素および窒素から成る群から選択された少なくとも

も一つの元素を含むクロム金属から成るしや光膜と反射防止膜とが順次透明基板上に形成されて成るフォトマスクブランクおよびこれから製したフォトマスクにおいて、炭素、酸素、フッ素および窒素のうち少なくとも一つの元素の濃度を膜表面から下地に向けて連続的に低下させて成るフォトマスクブランクおよびフォトマスクの提供により達される。

〔作用〕

反射防止の条件を電磁気学的基礎から解説した次の論文（応用物理学選書3「薄膜」、養華房発行、頁218～220、および「薄膜工学ハンドブック」II-298、オーム社発行）によれば、不均質膜であるブランクの反射防止膜の反射率を低下させるには、下地のしや光膜から空気屈折率まで連続的に被膜膜の屈折率を変化させることが必要であるとの結論になる。特に、表面の屈折率を空気値である1に接近せしめることがポイントとなること分る。

効果にも寄与するはずである。」

との結論に達する。

しかし発明者等の検討によれば、単にこのような条件を設定しても所謂“ひさし”の形成は回避できないことが分かった。

これを解決する為の対策としては、膜中の元素分布を連続的に分布させればよいことが分り、これにより本発明の第二の目的であるパターン断面の垂直化が達成できることが分かった。

すなわち、本発明におけるパターン断面の垂直化は、膜中の元素の連続的分布と、膜中の電位分布を上層から下層に向けて、負に大きくすることの二種の手段の併合使用により初めて達成されるものである。

窒素、酸素、炭素、フッ素などの添加物成分を上層程高濃度にする、エッチング液中の各層の電気化学的ポテンシャルが徐々に卑になる。これにより、エッチングにより断面が露出した層が常に負に帯電し、したがってエッチング断面からの正イオンの溶出が抑制されるのであ

本発明者等はかかる知見に基づいて鋭意検討を重ねた結果、

(1) 反射防止機能を出すために、屈折率を深き方向に連続的に変化させ、不均質膜とすること

(2) 反射率をより低くするために、膜表面の屈折率を空気の屈折率である1.0に近づけるための具体的手法として、酸素、窒素、フッ素および炭素のうちの少なくとも一つ、特に酸素と窒素の濃度を表面において可能な限り高めること

により、本発明の第一の目的である低反射率が達成できることを見出した。

一方、等方性エッチングによるパターン断面に発生する反射防止膜の“ひさし”の程度は、層間の相対的電位により決定されると考えられ、このモデルからパターン断面の垂直化を達成するためには、

「膜中の電位分布を上層から下層に向けて、負に大きくする。これはサイドエッチングの抑制

する。このことはサイドエッチングの抑制を意味する。該機構を発現させるための層構造が、上記したような本発明が提案する元素分布であり、電気化学的ポテンシャルを下層程卑で、かつ屈折率を連続的に変化させる。このようにして本発明のフォトマスクによれば、より広い波長に亘って、低い反射率が実現できると同時に、サイドエッチングを抑制しパターン断面の垂直化（オーバーエッチレートの抑制）が達成できる。当然ながら低反射率の達成は、ハレーション防止による高解像化を意味するものである。

〔実施例〕

次に実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は該実施例のみに限定されるものではない。

実施例

上記の元素分布を連続的に変化させる具体的な方法の一つを例示して説明する。

ブランクの成膜には、直流マグネトロンスパッタリング法を採用した。この場合、日電アネ

ルバ製インラインスパッタリング装置 ILC-803型を用い、通常使用されるターゲットサイズ $20" \times 8"$ の長方形ターゲット二本に代えて $20" \times 2"$ と細いターゲット8本を使用し、それらを近接して配置した装置を用いた。マグネトロンスパッタリング法では、ターゲットの下に磁石を挿入するため、ターゲット形状に沿ってドーナツ状に高い密度のプラズマが形成されるが、常法に従ってこの上にガラス透明基板を通過させて膜を形成した。

第1図および第2図に見られるように、本実施例ではターゲットの多分割化により一つ一つのターゲットの放電電流を制御できるようにした。かくすることにより次のことが実現された。

すなわち、反応性スパッタリングを行う場合、例えばアルゴン中に窒素、酸素を混合したガス中で直流マグネトロンスパッタリングを行う場合、その電流値により膜中の窒素/酸素濃度比が変化する。これは放電色の変化にも現われ

それらの色は、青からピンクに連続的に変化していた。

基板をのせたトレイの走行速度は $150\text{mm}/\text{分}$ であった。

成膜された膜の膜厚は 1100\AA であり、元素分布は、オーグエ電子分光分析によれば第3図のようであった。

また、本実施例により得られたブランクの膜層膜中の元素濃度の分布と屈折率との関係は第4図のようであった。窒素と酸素濃度の連続的低減により、表面屈折率が 1.0 に近く、下方に向かってクロムの屈折率に収斂していくことが分かる。

さらに、本実施例により得られたブランクはエッチング断面が垂直で、しかも表面反射率は 438nm において 5% 程度のものが得られた。

〔発明の効果〕

本発明により、広い波長範囲に亘って従来よりも低い表面反射率を有し、かつエッチング断面が垂直な改良フォトマスクブランクおよび改

るので、プラズマの発光をスペクトル分析してモニターすることによって制御が可能になる。

例えば、一定のガス組成の場合、電流値を上昇させると、クロムの場合青色になる。小さな電流値ではピンク色になる。その中間は連続的に変化するが、中心は白色になる。青色の場合、膜中の窒素濃度が多くなり、酸素は著しく低下する。ピンクの場合、殆ど酸素になり、窒素は僅かしか膜中に入らない。白色ではその中間である。本発明の層構成は該方法を用いて実現したものである。

第2図において、1のターゲットから8に向かって電流を小さくしていった。通常のスパッタリング法との差異は該点と、しかも一回通すことによりブランクができ、生産性が向上する。

具体的には、1のターゲットに 1.5A 、2に 1A 、3に 0.9A 、4に 0.8A 、5に 0.7A 、6に 0.6A の電流を流して放電させた。放電色はターゲット1、2が青色、3、4が白色、5、6がピンクであった。

良フォトマスクが提供される。

4. 図面の簡単な説明

第1図は通常の直流マグネトロンスパッタリング法の装置の配置を示す説明図、第2図は本発明の実施例において使用した直流マグネトロンスパッタリング法の装置の配置を示す説明図、第3図は本発明の実施例において得られたブランクの膜中の元素分布を示す説明図、第4図は、本発明の実施例により得られたフォトマスクブランクおよびフォトマスクを構成する金属積層膜中の元素分布と屈折率分布との関係を示す説明図である。

特許出願人

凸版印刷株式会社

代理人

秋元 輝

同

秋元 不二

